

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 00 118.2

**Anmeldetag:** 07. Januar 2003

**Anmelder/Inhaber:** Degussa AG, Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:** Mit Wachs modifizierte Beschichtungsmittel mit verbesserten Abriebbeständigkeiten

**Priorität:** 06.08.2002 DE 102 35 933.4

**IPC:** C 09 D, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 07. April 2003  
**Deutsches Patent- und Mark namt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Ebert

**Mit Wachs modifizierte Beschichtungsmittel mit verbesserten Abriebbeständigkeiten**

Härtbare Beschichtungsmittel, auf der Basis eines hydroxylfunktionellen Bindemittels und eines Polyisocyanates oder eines Polyester-Melaminharz-Systems, die ein suspendiertes, feinteiliges Polyamid enthalten, sind bekannt (EP B 0 047 508). Diese Beschichtungsmittel ergeben nach der Härtung eine wetterbeständige und lichtbeständige Beschichtung mit guter mechanischer Verformbarkeit, guter Abriebfestigkeit und guter Chemikalienfestigkeit.

Zur Zeit werden Polyamid-Feinpulver hauptsächlich auf Basis Polyamid 11 und Polyamid 12 in Lacken auf Polyurethan- und Polyesterbasis als Strukturmittel und Eigenschaftsverbesserer eingesetzt. Auch andere Bindemittelsysteme sind denkbar.

Anwendung finden diese Systeme hauptsächlich in der Coil-Coating Industrie, aber auch im Bereich der Holzlacke und immer mehr in allgemeinen industriellen Bereichen. Beispiele sind dabei Fußbodenbeläge oder in abriebfeste Holzlacke für Küchenmöbel (Arbeitsplatten).

In den derzeitigen Anwendungen nutzt man die sehr gute Abriebbeständigkeit der Polyamid-Pulver insbesondere als Strukturmittel, um die Langlebigkeit der Lacksysteme, z.B. im Bereich von Sonnenschutzsystemen (Rollladenstäbe) zu erhöhen. Im Coil-Coating Verfahren werden die Lacksysteme auf Aluminium- und auf Stahlbleche aufgetragen, die anschließend zu den gewünschten Bauteilen geschnitten und geformt werden.

Bei den bisher entwickelten Beschichtungsmitteln handelt es sich z.B. um Reaktivsysteme, die in Einbrennöfen zu einer Reaktion geführt werden und aushärten, wie zum Beispiel die Deblockierung von Isocyanaten bei Temperaturen über 160 °C und anschließende Reaktion mit Hydroxylendgruppen eines Polyesters.

Grundlage für die Verbesserung des Polyurethan- und/oder Polyester-Lacksystemes mit Polyamid 11-Pulvern und/oder Polyamid 12-Pulvern als Strukturmittel ist die Reaktion der nachweislich im Polyamid enthaltenen freien, reaktiven Endgruppen, hauptsächlich Carboxyl-

und Aminoendgruppen mit den im Ofen erzeugten reaktiven Komponenten. Hierbei erfolgt eine chemische Einbindung des Polyamids in den sich im Ofen bildenden Lackfilm.

Als weitere Komponente, um die Oberflächenbeschaffenheit und die Abriebbeständigkeit in  
5 Lackfilmen zu beeinflussen, eignen sich Wachse, insbesondere mikronisierte PE-Wachse. Aus  
lacktechnischer Sicht wirken sich hohe Konzentrationen von Wachsen aber auch negativ in  
der Lackschicht aus. Die Lacke zeigen häufig eine hohe Fingerabdruckempfindlichkeit. Es  
können Ausschwitterscheinungen an der Oberfläche auftreten, welche die Brillanz des Lackes  
reduzieren oder sogar zu einer milchigen Eintrübung des Lackes führen können. Auch wurde  
10 beobachtet, dass sich hohe Anteile an PE-Wachs nur noch unvollständig im Lack dispergieren  
lassen. Durch die inhomogene Verteilung zeigte die fertige Lackschicht eine fleckige Struktur.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Beschichtungsmittel bereit zu stellen, welches die  
aufgeführten Nachteile auch bei hohen Wachsanteilen nicht aufweist. Die Aufgabe wurde  
15 gemäß den Patentansprüchen gelöst.

Überraschenderweise stellte sich heraus, dass man mit den oben beschriebenen  
Beschichtungsmitteln, welche Polyamidpulver enthalten, eine erhebliche Verbesserung der  
Abriebbeständigkeit des Lackfilmes erreicht, insbesondere dann, wenn erfindungsgemäß das  
20 Polyamidpulver zuvor mit einem Wachs gecoatet wurde.

Hierbei wurde überraschend beobachtet, dass die Abriebbeständigkeit der Lackfilme am  
größten ist, wenn ein mit Wachsen gecoatetes Polyamid-Pulver eingesetzt wird und größer ist,  
als wenn Wachs und Polyamidpulver auf herkömmliche Weise getrennt dem Beschichtungs-  
25 mittel zugesetzt werden.

Zudem lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Lacksystemen die oben genannten Nachteile  
bei hohen Wachskonzentrationen wie Fingerabdruckempfindlichkeit, Ausschwitzen an der  
Oberfläche und/oder milchige Trübung vermeiden, bzw. deutlich reduzieren.

Unsere Annahme, dass eine chemische Anbindung des Polyamid-Pulvers im Lackfilm durch ein Coating mit Wachs erheblich behindert wird und eine Ausreibung der Polyamid-Teilchen aus dem Lackfilm ermöglicht, traf nicht zu. Vielmehr stellten wir überraschend fest, dass sich trotz des Coatings eine vergleichbar gute chemische Anbindung der Polyamid-Endgruppen an die geblockten Reaktivsysteme im Einbrennofen ergibt.

Als Wachse im erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eignen sich alle olefinischen und/oder Fischer-Tropsch Wachse. Diese können auch modifiziert eingesetzt werden. Beispiel für ein modifiziertes Wachs ist ein PTFE-haltiges PE-Wachs. Vorteilhaft haben diese Wachse Schmelzpunkte von 90 °C bis 160 °C.

Die folgenden Ausführungen sollen das erfindungsgemäße Produkt und seine Herstellung näher erläutern.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthalten gecoatete Polyamid-Pulver. Diese bestehen aus Polyamid-Pulver, welches vorzugsweise Polyamid 11 und/oder Polyamid 12 enthalten. Als Polyamid-Pulver können sowohl Mahlpulver, welche durch Vermahlen von Polyamid-Granulat hergestellt werden, als auch Fällpulver eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Polyamid 12-Pulver verwendet, die nach dem Fällverfahren gemäß DE 29 06 647 B1 (Hüls AG) hergestellt werden, da diese Pulver eine sehr homogene Kornform und eine poröse Oberfläche aufweisen.

Die mittlere Kornform  $d_{50}$  liegt bei den im Lackbereich eingesetzten Polyamid-Pulver bevorzugt zwischen 5 und 60  $\mu\text{m}$ , jedoch finden für bestimmte Anwendungen auch größere Partikel bis  $d_{50}$  von etwa 150  $\mu\text{m}$  Verwendung.

Die Polyamid-Pulver werden mit einem Wachs gecoatet. Dabei werden in der Regel zwischen 0,5 Teile und 10 Teile eines mikronisierten Wachses bezogen auf 100 Teile Polyamid-Pulver aufgezogen.

Das Wachs kann sowohl kalt gemischt im Dry-Blend, als auch durch Bondern oder jedes andere bekannte Heißmischverfahren auf das Polyamid aufgezogen werden, wobei zu beachten ist, dass die maximale Temperatur im Mischer unterhalb der Schmelztemperatur des Polyamid-Pulvers bleibt, damit das Polyamidpulver selbst nicht zu größeren Partikeln  
5 zusammenklebt oder sintert und es im Mischer zu keiner Belegung mit aufgeschmolzenen Polyamid kommt.

Das gecoatete Polyamid-Pulver wird im erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel in Anteilen zwischen 0,1 und 40 Gew.-% eingesetzt, wobei der Anteil bevorzugt zwischen 0,5 und 5 Gew.-% liegt, besonders bevorzugt zwischen 1 und 3 Gew.-% liegt.

Des weiteren enthalten solche Beschichtungsmittel Komponenten, wie sie in EP 0 047 508 A2 beschrieben sind. Die Lacksysteme beruhen auf einem hydroxylfunktionellen Bindemittel, welches mit Isocyanatgruppen eines Polyisocyanates reagiert. Beispiele dafür sind Polyester,  
15 Polyole, Polyether, Polyurethane, Polyglycole, Polyacrylate, Melaminharze, Vinylharze, Epoxyharze, Phenolharze, Harnstoffharze oder vergleichbare Polymere mit Hydroxylgruppen, sowie andere funktionelle Gruppen mit aktiven Wasserstoffatomen, wie zum Beispiel Amine, Polyaminoamide, etc.

20 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthalten beispielsweise an geblocktem Polyisocyanat und hydroxylgruppenhaltigem Bindemittel in Summe 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%, wobei, wie in EP 0 047 508 beschrieben das Verhältnis zwischen diesen beiden Komponenten zwischen 0,5 : 1 und 5 : 1 variieren kann.

25 Ferner können die Beschichtungsmittel diverse Lösemittel enthalten, sowie Farbstoffe, Pigmente und weitere handelsübliche Additive wie zum Beispiel UV-Stabilisatoren. Entsprechende Verbindungen sind ebenfalls in EP 0 047 508 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können mit allen gängigen Methoden auf die  
30 jeweilige Oberfläche aufgetragen werden, als nicht limitierende Beispiele seien Sprühlackier-

verfahren, Walzlackierverfahren, Bandlackierverfahren (Coil-Coating), Gieß- und Rakelverfahren genannt.

Die mit dem Beschichtungsmittel versehene Oberfläche wird anschließend auf eine Temperatur erwärmt, bei der die Reaktivsysteme mit den funktionellen Gruppen des Bindemittels und des Polyamid-Pulvers reagieren können. Hierbei verläuft das Beschichtungsmittel zu einem Lackfilm und härtet aus. Die Erwärmung kann dabei sowohl in einem Ofen (Umluftofen) als auch durch Bestrahlung mit einer Wärmequelle oder durch Induktion erfolgen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne dass sie auf diese eingeschränkt wird:

#### Herstellung der gecoateten Beispielpolyamide

100 Teile eines Polyamid 12 Fällpulvers, welches gemäß DE 29 06 647 B1 hergestellt wurde, mit einer mittleren Kornverteilung  $d_{10} = 7 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 21 \mu\text{m}$  und  $d_{90} = 38 \mu\text{m}$  werden mit verschiedenen Wachsen gemäß Tabelle 1 jeweils 3 Minuten auf einem 10 L Henschel Schnellmischer bei 600 U/min intensiv gemischt. Die Leistungsaufnahme des Mischer liegt jeweils bei ca.  $3,4 \cdot 10^4 \text{ W}$ .

**Tabelle 1: Polyamid-Pulver für Klarlacke**

Produkt	Wachstyp	Wachsanteil
Polyamid A	VESTOWAX 1012	5 Teile
Polyamid B	Lanco-Wax TF1778	5 Teile
Polyamid C	Comomulus VP 45	5 Teile
Polyamid D	Lanco PE1500 SF	5 Teile
Polyamid E	-	0 Teile

Des weiteren wurde das Polyamid 12 Fällpulver als Vergleichsbeispiel ohne Wachs eingesetzt, als Polyamid E gekennzeichnet. Mit den Polyamid-Pulvern wurde ein Klarlack gemäß

Tabelle 2 hergestellt:

**Tabelle 2: Zusammensetzung Klarlack**

Polyesterharz ölfrei	45 %
Polyisocyanat blockiert	15 %
Polyacrylat	1 %
DBTL (Katalysator)	0,2 %
Polyamid 12-Pulver (Polyamid A-E)	0 – 10 %
Lösemittelgemisch (aromatische Kohlenwasserstoffe)	ad 100 %

Einige Lacke enthalten zusätzlich 1 % mikronisiertes Wachs (siehe Tabelle 3).

- 5 Mit den Lacken wurden Probebeschichtungen mit 20 µm Trockenschichtdicke auf Aluminiumblech erzeugt. Die Abriebfestigkeit wurde nach DIN ISO 53754 mit einem Taberabraser 2 x 50 g CS 10 Rollen 3000 Umdrehungen. Die Abriebwerte sind in Tabelle 3a und 3b zusammengestellt.

10 **Tabelle 3a:**

Beispiel	Polyamid-Pulver	Mikronisiertes Wachs	Abrieb [mg]
1. (Nullprobe)	-	-	90
2. (Vergleich)	10 % Polyamid E	-	72
3.	10 % Polyamid A	-	58
4.	10 % Polyamid B	-	62
5.	10 % Polyamid C	-	62
6.	10 % Polyamid D	-	57

**Tabelle 3b:**

<b>Beispiel</b>	<b>Polyamid-Pulver</b>	<b>Mikronisiertes Wachs</b>	<b>Abrieb [mg]</b>
7. (Nullprobe)	-	1,5 % VESTOWAX 1012	52
8. (Vergleich)	10 % Polyamid E	1,5 % VESTOWAX 1012	53
9.	10 % Polyamid A	1 % VESTOWAX 1012	30

**Patentansprüche:**

1. Härtpbares Beschichtungsmittel auf Basis eines hydroxylfunktionellen Bindemittels und eines Polyisocyanates, welches ein suspendiertes, feinteiliges Polyamid enthält,  
5 dadurch gekennzeichnet,  
dass das Polyamid-Pulver mit Wachs gecoatet ist.
2. Härtpbares Beschichtungsmittel nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 dass als Wachse olefinische und/oder Fischer-Tropsch Wachse eingesetzt werden.
3. Härtpbares Beschichtungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass Wachse mit einem Schmelzbereich von 90 bis 160 °C eingesetzt werden.
- 15 4. Härtpbares Beschichtungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Polyamid-Pulver Polyamid 11 und/oder Polyamid 12 enthält.
- 20 5. Härtpbares Beschichtungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Polyamid-Pulver ein Polyamid 12 Fällpulver enthält.
6. Verwendung eines härtpbaren Beschichtungsmittels nach einem der vorhergehenden  
25 Ansprüche zum Beschichten von Aluminium- und Eisen-Coils.
7. Verwendung eines härtpbaren Beschichtungsmittels nach einem der vorhergehenden  
Ansprüche zum Beschichten von Holzoberflächen.
- 30 8. Verwendung eines härtpbaren Beschichtungsmittels nach einem der vorhergehenden  
Ansprüche zum Beschichten von Fußbodenoberflächen.

9. Verfahren zur Herstellung eines härtbaren Beschichtungsmittels auf der Basis eines hydroxylfunktionellen Bindemittels und eines geblockten Polyisocyanates, welches ein suspendiertes, feinteiliges Polyamid enthält,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 dass das Polyamid-Pulver vor der Zugabe zum Beschichtungsmittel mit Wachs gecoatet wird.

10. Polyamid-Pulver zur Verwendung in einem härtbaren Beschichtungsmittel nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Polyamid-Pulver mit Wachs gecoatet ist.

11. Polyamid-Pulver nach Anspruch 10,  
15 dadurch gekennzeichnet,  
dass als Wachse olefinische und/oder Fischer-Tropsch Wachse eingesetzt werden.

12. Polyamid-Pulver nach Anspruch 10 oder 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
20 dass Wachse mit einem Schmelzbereich von 90 bis 160 °C eingesetzt werden.

13. Polyamid-Pulver nach einem der Ansprüche 10 bis 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Polyamid-Pulver Polyamid 11 und/oder Polyamid 12 enthält.

25

14. Polyamid-Pulver nach einem der Ansprüche 10 bis 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Polyamid-Pulver ein Polyamid 12 Fällpulver enthält.

**Zusammenfassung:**

Es wird ein härtpbares Beschichtungsmittel auf der Basis eines hydroxylfunktionellen Bindemittels und eines geblockten Polyisocyanates, welches ein suspendiertes, feinteiliges  
5 und mit Wachs gecoatetes Polyamid enthält, beschrieben, das stark verbesserte Abriebwerte aufweist.